

03.09.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04 MAR 2005

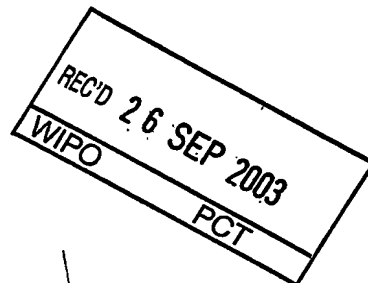
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月 5日

出願番号  
Application Number: 特願2002-260677  
[ST. 10/C]: [JP2002-260677]

出願人  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

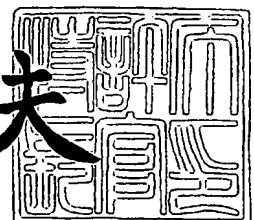


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 324-02337

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合  
研究所つくばセンター内

【氏名】 本間 格

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合  
研究所つくばセンター内

【氏名】 日比野 光宏

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合  
研究所つくばセンター内

【氏名】 周 豪慎

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【電話番号】 0298-61-3280

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高性能二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 比表面積の大きい炭素微粉末の表面上に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が均一にコーティングされた金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

【請求項 2】 コーティングされる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が $1\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ の範囲にある請求項 1 に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

【請求項 3】 金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物が、マンガン、バナジウム、モリブデン、タンゲステン、チタン、鉄、銅、銀、ニッケル、クロム、アルミニウム、スズ、鉛、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、インジウム、亜鉛、コバルト、ニオブ、タンタルからなる群れより選ばれる金属の酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の 1 種または 2 種以上である請求項 1 又は請求項 2 に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

【請求項 4】 炭素微粉末の比表面積が、 $50\text{m}^2/\text{g} \sim 3500\text{m}^2/\text{g}$ である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

【請求項 5】 薄膜層の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の結晶構造が、結晶相、非晶質（アモルファス）相、微結晶相である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかひとつに記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を成型した電極を用いた高性能二次電池。

【請求項 7】 電極金属の網状メッシュに金属酸化物、金属窒化物又は金属炭

化物コート炭素微粉末を含む樹脂組成物を塗布乾燥した電極を用いた高性能二次電池。

【請求項 8】 樹脂がポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれかひとつである請求項 6 又は請求項 7 に記載した電極を用いた高性能二次電池。

【請求項 9】 樹脂が導電性物質微粒子をさらに含有する請求項 6 ないし請求項 8 のいずれかひとつに記載した電極を用いた高性能二次電池。

【請求項 10】 導電性物質が、炭素、金、銀、銅、ニッケル、パラジウムの 1 種もしくは 2 種以上である請求項 6 ないし請求項 9 のいずれかひとつに記載した電極を用いた高性能二次電池。

【請求項 11】 請求項 6 ～ 10 に記載した電極をカソード又はアノードとして用いたことを特徴とする高性能二次電池。

【請求項 12】 請求項 1 ～ 5 に記載した金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末をカソードとアノードとの電極間物質として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

【請求項 13】 電解液が水系電解液又は非水系電解液であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 12 に記載した高性能二次電池。

【請求項 14】 電解液イオンとしてプロトン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、イットリウムイオン、ランタンイオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンから選ばれる 1 種若しくは 2 種以上を用いることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 13 に記載した高性能二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明が属する技術分野】

本発明は、新しい素材である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池に関し、さらに詳しくは、ナノメートルレベルで均一にコーティングされた電気化学的活性層を有する炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴

とする高性能二次電池を提供するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

高パワー型の蓄電機器として炭素繊維電極を用いた電気二重層キャパシタ (EDLC) が既に製品化されている。しかしながら充放電速度は大きい、エネルギー密度は極めて小さく、エネルギーおよび出力密度はそれぞれ1Wh/kgおよび1kW/kg程度に留まり、用途は時計やメモリーバックアップ電源などに限られている。他方、負荷平準化などの電力システムや電気自動車のエネルギー回生などへの応用を想定した場合には、約1桁におよぶエネルギー密度と出力密度の向上が要求される。

これを実現するためには、EDLCそのものの性能を向上させるというアプローチのほかに、エネルギー密度的に圧倒的に有利な電気化学反応 (faradaic process) に伴う擬似容量を積極的に利用しようとするコンセプトがある。

すなわち、電気化学的活性物質の表面に存在する擬似容量 (Pseudo-capacitance) は電気化学反応を伴う電気二重層容量、つまり電気化学二重層 (Electrochemical Double Layer) であるため速い充放電速度を有しているだけでなく、巨大なエネルギー貯蔵容量も有しているのが特長である。また、スーパーキャパシタのコンセプトは活物質表面の電気化学反応により生じる巨大な擬似容量メカニズムを利用した超高速充放電出来る2次電池であり、理論上、高エネルギー密度と高パワー密度を兼ね備えた電池が実現される。これらは電気化学キャパシタともシュードキャパシタ (Pseudo-capacitor) とも呼ばれており、2次電池とコンデンサの中間的な性能の蓄電機器である。

#### 【0003】

本発明の新しい素材である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を用いるスーパーキャパシタあるいは電気化学キャパシタと呼ばれる大容量型キャパシタの性能は、図1にラゴンプロットに示すように、従来にない領域のものを目指した。

これらの蓄電機器は現在主流のリチウム2次電池と比べると高パワーであり、コンデンサや炭素系のキャパシタと比べると高エネルギー密度であることを特徴

とする。たとえば将来重要な技術になると思われる電気自動車のエネルギー回生を考えた場合は30Wh/kg, 3kW/kg程度のエネルギー密度とパワー密度を兼ね備えた大容量型キャパシタが必要とされている。

また、キャパシタとして高速の充放電を良好なサイクル特性を有しながら実現しないと産業用途には使用出来ない。

従来の蓄電池、あるいは近年主流になっているリチウム2次電池はリチウムイオンが活物質の固体内部にインターカレーションすることにより起電反応を生じ活物質構成元素の酸化還元容量を用いることにより高いエネルギー密度を実現している。

しかしながら固体内でのリチウムイオンのインターカレーションはイオン拡散により生じ極めて遅い過程である。従って、従来の2次電池では充放電に相当の時間が必要であり、高速の充放電は不可能である。

これにより従来型の2次電池を電気自動車のエネルギー回生や負荷平準化や瞬低対策に用いることは出来ない。また、他の高パワー密度が要求される電力機器には用いることが出来ない。

また、リチウムイオンの活物質内濃度が上昇することにより活物質の結晶構造の変化や各種格子欠陥の増大など不可逆的変化が生じ、これは充放電サイクルにおける容量低下や電位降下、内部抵抗の増大など様々なサイクル特性の劣化の原因となる。

他方、インターカレーションメカニズムを用いない電気二重層キャパシタは比表面積の大きな分極性電極、たとえば、高比表面積カーボンなどの表面にイオンが物理的に吸着し固液界面に静電的な電気二重層を形成することにより蓄電できる。

したがってこれらの表面イオンの吸脱着により蓄電しているため、極めて速い時間で充放電が可能である。これは高パワー密度で充放電できることを可能にしている。

しかしながら、イオン吸着だけによる蓄電容量は小さく、たとえば、2次電池の百分の1以下である。

これを改善するため大きな比表面積のカーボン電極を用いて高容量化が図られ

ているが、その容量も約100F/g 程度に制限されている。また極めて大きい比表面積、たとえば、2000m<sup>2</sup>/g以上のカーボン電極を用いた場合では一部の孔にイオンが吸着できず、すべての表面が二重層容量に寄与するわけではなく電極の表面積と容量が比例しなくなる。

このような対照的な蓄電機器は2次電池は高エネルギー密度型でサイクル10000回程度の蓄電機器として、またキャパシタは高パワー密度でサイクル10万回以上の蓄電機器としてそれぞれ異なった性能を有し、別種のエネルギー用途に用いられてきた。

本発明で開発するようなエネルギー密度とパワー密度の双方を有する蓄電機器はいまだ実現していない。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、上記の問題点を解決するために鋭意研究した結果、活性物質の薄膜を表面に有する新しい炭素微粉末である金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コートした炭素微粉末を見出し、これを用いて高性能二次電池とするものである。

高比表面積電極活物質の表面の電気化学反応に由来する擬似容量メカニズムを用いることにより高エネルギー密度と高パワー密度の双方を兼ね備えた高性能二次電池を提供できる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コートした炭素微粉末を得るものである。

本発明者は、高性能二次電池に用いることができる電極活物質の薄膜をその表面に有する炭素微粉末は、超音波反応(Sonochemical Reaction)を用いて、カーボンの表面に電池活物質薄膜層を均一にコーティングする方法により得られることを見出した。

#### 【0005】

##### 【課題を解決する手段】

本発明は超音波反応(Sonochemical Reaction)を用いて炭素微粉末の表面に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層を均一にコーティングした複合材料を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池を提供

するものである。すなわち、

本発明は、比表面積の大きい炭素微粉末の表面上に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が均一にコーティングされた金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池であり、高性能二次電池に用いる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末は、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の粒子あるいは金属イオン、金属錯体、前駆体分子とカーボン微粒子と溶媒からなる分散液に、超音波を照射してカーボン微粒子表面で不均一核発生・成長を起こさせることにより、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層をカーボン微粒子表面上に均一にコーティングすることにより製造することができる。

超音波化学反応(Sonochemical Reaction)においては、超音波照射により生成したホットスポットが爆縮するときに5000℃以上、1000気圧以上という超高温、高圧条件が生成すると言われている。例えば、図2に示すように、マンガンを酸化物を用いた場合、このホットスポットの周囲では水は分解・活性化され水素ラジカル(H)やヒドロキシルラジカル(OH)が生成する。このヒドロキシルラジカルは還元性の活性種であり水溶液中に存在している過マンガン酸イオン(MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>)を還元しマンガンを酸化物粒子を溶液中に均一に生成するが、本発明においては、比表面積の大きい炭素微粉末を用いた結果、ホットスポット周囲で生成したヒドロキシルラジカルや他の活性種は均一反応を誘導する前に比表面積の大きなカーボン表面に吸着し不均一反応の活性点となり、これらの溶液中で形成した活性種がカーボン表面に吸着したあと、表面のカーボン原子を活性化しこれらの活性化されたカーボンが非晶質マンガンを酸化物薄膜コーティング層の形成開始点となりカーボン表面が薄膜層に均一にコーティングされる結果、図4、図5の電子顕微鏡写真に示すように、カーボン微粒子の表面が均一な皮膜に覆われる。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の高性能二次電池において、電荷の蓄積・放出材として用いたことができる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末における金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物は、マンガンを、バナジウム、モリブデン、タンゲ



ステン、チタン、鉄、銅、銀、ニッケル、クロム、アルミニウム、スズ、鉛、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、インジウム、亜鉛、コバルト、ニオブ、タンタルからなる群れより選ばれる金属の酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の1種または2種以上を用いることができる。とくにマンガンの酸化物は、電気化学的な特性が良いことが確かめられている。

また、本発明の高性能二次電池において、電荷の蓄積・放出材として用いたことができる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末における金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の結晶構造は、結晶相、非晶質（アモルファス）相、微結晶相であることができる。

さらに、本発明で用いる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造における好ましい1例によれば超音波の強度は $1\text{mW}/\text{cm}^3 \sim 1\text{kW}/\text{cm}^3$ 範囲にあり、周波数は $1\text{kHz} \sim 1\text{MHz}$ の範囲にあり照射時間は1秒から1日の範囲にあり、反応容器の大きさは $1\text{cm}^3 \sim 1\text{m}^3$ の範囲にあることが望ましく、溶媒は、水及びアルコール、ケトン、エーテル、エステル、有機酸、アミン、アミノアルコールからなる群れより選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

とくに、水とアルコールが好ましく用いられる。アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、ブチルアルコールなどを用いることができる。

また、本発明で用いる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造においては、金属酸化物微粒子、金属窒化物微粒子又は金属炭化物微粒子とカーボン微粒子と溶媒からなる分散液を、周知のpH調節剤を用いて、pHを調節することができる。

#### 【0007】

以下、本発明について、具体例を示すが、本発明は、これらの具体例にならな拘束されるものではない。

#### 製造例1～42

（表面に非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がコーティングしたカーボン微粒子の製造）

図3に示す手順で、カーボン微粒子を製造した。

7 価のマンガンイオンを含む過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_7$ ) を水に溶解してマンガンイオン濃度は  $0.001\text{M} \sim 0.1\text{M}$  の過マンガン酸カリウム水溶液を作成した。この水溶液に高比表面積 ( $60\text{m}^2/\text{g}$  BET により測定) のアセチレンブラックを混ぜ、両者の分散溶液を作成する。この混合溶液に超音波を照射すると溶液中共存する炭素粉末表面が活性化し前駆体イオンである過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_7$ ) が炭素粉末表面にて還元反応と核発生・成長を行い、非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がアセチレンブラックの表面にコーティングした粒子を得た。

本製造例においては、超音波の強度は  $1\text{mW}/\text{cm}^3 \sim 1\text{kW}/\text{cm}^3$  の範囲で、また超音波の照射時間は 1 分から 24 時間の範囲で変化させた。

この混合溶液中には水だけでなく、アルコール類も混合させることが出来る。実施例においては過マンガン酸カリウム水溶液を  $0.01\text{M}$  の濃度にて調整し初期 pH の調整を行わずそのまま  $100\text{kHz}$ 、 $600\text{W}$  の超音波処理を 6 時間行い、水溶液中で非晶質マンガン酸化物の薄膜層がコーティングした粒子を合成した。これらの合成された粒子は、 $120^\circ\text{C}$  で 12 時間程度の乾燥、脱水処理を経て複合粉末として得ることができる。本実施例にて合成された非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がコートした炭素微粒子の X 線回折分析の結果を図 6 に示す。

製造例においては pH を 0 から 9 の範囲で変化させた。

表 1 に本発明で用いる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造において実施された合成条件を記す。

【0008】

【表 1】

試料 No.	超音波合成法	Mn(VII)水溶液濃 度	還元剤or $\gamma$ -BL位 置剤濃度	超音波照 射時間	初期pH 調整	不均化	塩析	乾燥方法	その他
S1	ソノケミ	0.1M	19/- $\delta$ 1.7M	40min	×	×	×	120°C, 12h/79- $\delta$	
S2	ソノケミ	0.1M	19/- $\delta$ 1.7M	30min	×	×	×	120°C, 12h/79- $\delta$	
S3	ソノケミ	0.1M	19/- $\delta$ 1.7M	20min	×	×	×	120°C, 12h/79- $\delta$	
S4	ソノケミ	0.1M	19/- $\delta$ 1.7M	10min	×	×	×	120°C, 12h/79- $\delta$	
S5	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	20min	×	×	○	120°C, 12h/79- $\delta$	
S6	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	15min	×	×	○	120°C, 12h/79- $\delta$	
S7	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	10min	×	×	○	120°C, 12h/79- $\delta$	
S8	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	5min	×	×	○	120°C, 12h/79- $\delta$	
S9	ソノケミ	0.001M	19/- $\delta$ 1.7M	12min	×	×	○	120°C, 12h/79- $\delta$	
S10	ソノケミ	0.001M	19/- $\delta$ 1.7M	9min	×	×	○	120°C, 12h/79- $\delta$	
S11	ソノケミ	0.001M	19/- $\delta$ 1.7M	6min	×	×	○	120°C, 12h/79- $\delta$	
S12	ソノケミ	0.001M	19/- $\delta$ 1.7M	3min	×	×	○	120°C, 12h/79- $\delta$	
S13	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	6min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	反応後攪拌2days
S14	ソノケミ	0.001M	19/- $\delta$ 1.7M	3min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	遠心分離せず全体79- $\delta$ ド $\delta$
S15	ソノケミ	0.1M	19/- $\delta$ 0.17M	40min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	
S16	ソノケミ	0.1M	19/- $\delta$ 0.17M	30min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	
S17	ソノケミ	0.1M	19/- $\delta$ 0.17M	20min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	
S18	ソノケミ	0.1M	19/- $\delta$ 0.17M	10min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	
S19	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 0.17M	20min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	
S20	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 0.17M	15min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	
S21	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 0.17M	10min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	
S22	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 0.17M	5min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	
S23	ソノケミ	0.001M	19/- $\delta$ 0.17M	60min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	遠心分離せず全体79- $\delta$ ド $\delta$
S24	ソノケミ	0.1M	19/- $\delta$ 8.5M	20min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	
S25	ソノケミ	0.001M	19/- $\delta$ 0.17M	180min	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	遠心分離せず全体79- $\delta$ ド $\delta$
S26	ソノケミ	0.001M	SDSO.008M	4h	×	×	○	79- $\delta$ ド $\delta$	
S27	ソノケミ	0.01M	-	3h	○	×	×	120°C, 12h/79- $\delta$	ABO.65g共沈
S28	ソノケミ	0.01M	-	1h	○	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈
S29	ソノケミ	0.01M	-	2h	○	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈
S30	ソノケミ	0.01M	-	3h	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈
S31	ソノケミ	0.01M	-	2h	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈
S32	ソノケミ	0.01M	-	1h	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈
S33	ソノケミ	0.001M	-	2h	×	×	×	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈
S34	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	40min	×	×	○	180°C, 12h/79- $\delta$	
S35	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	10min	×	×	○	180°C, 12h/79- $\delta$	ABO.65g共沈
S36	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	10min	×	×	○	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈/12と同じ
S37	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	5min	×	×	○	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈
S38	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	7min	×	×	○	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈
S39	ソノケミ	0.01M	19/- $\delta$ 1.7M	5min	×	×	○	79- $\delta$ ド $\delta$	ABO.65g共沈/反応後攪拌5days
S40	ソノケミ	0.01M	-	6h	×	×	×	120°C, 12h	ABO.65g共沈
S41	ソノケミ	0.1M	t-ブ $\delta$ 1.7M	24h	×	×	×	120°C, 12h	
S42	ソノケミ	0.001M	t-ブ $\delta$ 1M	10h	×	×	×	120°C, 12h	

表中ラジカル伝搬剤としては、t-ブチルアルコールを利用した。

CVHA, サイクリックボルタモグラム (電位/電流 測定)

TEMは、透過型電子顕微鏡

SEMは、走査型電子顕微鏡

TGは、熱重量分析

本発明で用いる金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末の製造における超音波反応(Sonochemical Reaction)は、図2の下図に示すように新しいコーティングメカニズムであると推測される。すなわち、超音波照射で活性化したカーボン表面に過マンガン酸イオンが吸着し表面反応を引き起こしながらアモルファス酸化物コーティング層を形成しカーボン表面を覆うことにより非晶質マンガン酸化物層の薄膜層がコート炭素微粒子が得られたものと考えられる

比較のため従来法によるマンガン酸化物微粒子の製造例を表2に示す。

【表2】

試料 No.	従来法	Mn(VII)水溶液濃 度	還元剤の濃度 濃度	超音波照 射時間	初期pH 調整	不均化	塩析	乾燥方法	その他
J1	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	110℃, 12h	
J2	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/70-80℃	A B 2.17g共沈
J3	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/70-80℃	1と同じ
J4	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	○	×	180℃, 12h/70-80℃	
J5	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	○	×	180℃, 12h/70-80℃	pH<1に保ちながら
J6	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	×	×	180℃, 12h/70-80℃	不均化無し
J7	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	○	×	180℃, 12h/70-80℃	反応後超音波3h
J8	フマル酸	0.025M	0.0333M	-	○	○	×	180℃, 12h/70-80℃	1/10濃度
J9	フマル酸	0.0025M	0.00333M	-	○	○	×	180℃, 12h/70-80℃	1/100濃度
J10	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	180℃, 12h/70-80℃	反応後超音波3h
J11	硝酸Mn	0.025M	0.035M	-	○	×	×	180℃, 12h/70-80℃	1/10濃度
J12	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	180℃, 12h/70-80℃	反応後攪拌1hのみ
J13	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	×	×	×	120℃, 12h/70-80℃	初めのpH調整無し
J14	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	×	×	×	120℃, 12h/70-80℃	一水和物使用/初めのpH調整無し
J15	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/70-80℃	1のやり直し
J16	フマル酸	0.25M	0.333M	-	○	○	×	120℃, 12h/70-80℃	4のやり直し
J17	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/70-80℃	1と同じ/8-8.5用
J18	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/70-80℃	1と同じ/8-8.5用
J19	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/70-80℃	1と同じ/8-8.5用
J20	硝酸Mn	0.25M	0.35M	-	○	×	×	120℃, 12h/70-80℃	還元剤にMn(VII)液滴下

製造例40で得られた超音波化学反応(Sonochemical Reaction)により作成された複合型電極の透過電子顕微鏡写真を図4に示した。直径50nm程度のアセチレンブラック (A B) 粒子の表面をアモルファス状のマンガン酸化物層が均一コーティングしていることがわかる。

図5にさらに拡大した透過電子顕微鏡写真を示した。カーボンの表面は薄い、約3nm程度の厚さのアモルファスマンガン酸化物層にコーティングされていることが判明した。これらのコーティング層はカーボン粒子の表面を一様に覆っており、均一で緻密な活物質層がコーティングした炭素微粒子が作成されていることが判明した。

図6には複合型電極のX線回折分析の結果を示した。明確な結晶構造に由来する回折ピークは観測されず、作成されたコーティング層は非晶質構造であることが判明した。同時に行われた組成分析からコーティング層はマンガンと酸素から構成されていることも判明しており、本発明である超音波反応(Sonochemical Reaction)で作成された活物質薄膜コーティング層は非晶質構造マンガン酸化物であると考えられる。

【0009】

製造例43

過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) に代えて、アルコキシシランを用いたほかは、実施例 1 と同様にして、炭化珪素層の薄膜層コート炭素微粒子を作成した。超音波照射条件は 100kHz, 600W, 1 時間であった。

溶液中に炭化珪素層の薄膜層コート炭素微粒子分散しているは遠心分離により固形沈殿物として分離、取り出される。これを蒸留水にて数回洗浄し不純物イオン (カリウムイオン、未反応の過マンガン酸イオンや他の一般不純物イオン) を洗浄除去し、120℃で12時間程度の乾燥、脱水処理を経て炭化珪素層の薄膜層コート炭素微粒子が得られた。

さらに、酸化クロム、酸化アルミニウム、酸化銀、酸化銅、酸化ニッケル、窒化マンガン、窒化タングステン、窒化チタン、窒化鉄、窒化銀、炭化チタン、炭化鉄、炭化銅、炭化マンガン、炭化アルミニウム等の金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物においても、同様に行えることが確認されている。

#### 【0010】

##### 実施例 1

製造例 1 で得られた超音波反応 (Sonochemical Reaction) で作成された二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆した電極と従来の方法により作成された二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆した電極の電気化学的特性を図 7 に示す。図 7 には電極を 3 極セルにて電気化学測定を行った結果を示した。対極にはリチウム金属、参照極にもリチウム金属を用いて、電解液として  $\text{LiClO}_4$  を EC+DEC に混ぜたものを使用した。

サイクリックボルタモグラム測定において走印電圧を 1.5V~4.0V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )、走印速度を 1mV/sec ~500mV/sec まで変えたときの電流・電圧特性を示した。

マンガンの酸化還元に由来するサイクリックボルタモグラムのピークが観測されるが、走印速度が大きい場合はほぼ矩形波に近い、キャパシタ的な応答が観測される。これらは容量が大きいためスーパーキャパシタ電極と考えることが出来る。

図 8 には集電体として用いているアセチレンブラックの重量を差し引いて純粋なコーティング層のマンガン酸化物の重量を求め、それで規格化した容量 (Capacity: mAh/g) と走印速度 (V/sec) の関係を示した。

超音波反応(Sonochemical Reaction)で作成された複合型電極のコーティングされた活物質あたりの容量は走印速度1mV/sec では197mAh/gであるのに対し、走印速度500mV/sec の電位走引速度でも106mAh/gであることが判明した。500mV/secにおける容量から計算されるエネルギー密度とパワー密度はそれぞれ、約290Wh/kg, 約210kW/kgとなり大きなエネルギー密度と高いパワー密度を兼ね備えたスーパーキャパシタ電極として利用できることが判明した。

電極は、二酸化マンガン薄膜コーティング層を被覆したアセチレンブラックにさらにカーボン粉末及びバインダーポリマーと混合され、ニッケル網状メッシュに塗りつけられ乾燥させて作る。

このような大きなパワー密度を有する電極材料を利用して図9に示す高性能二次電池を製造することができる。

#### 【0011】

##### 【本発明の効果】

本発明は、新しい材料である、図4、図5に示されるような金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜が均一に覆った炭素微粒子及びその製造方法を提供することが出来、図7に示すように、たとえばマンガン酸化物コート炭素微粒子をキャパシタとして用いた性能は、とてつもなく優れており、急速充電、急速放電が行える電極材料として有望であり、高性能二次電池を製造することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 大容量型キャパシタの性能を示す図

【図2】 ソノケミカル合成の模式図

【図3】 ソノケミカル合成の工程図

【図4】 製造例40のカーボン微粒子の透過電子顕微鏡写真

【図5】 製造例40のカーボン微粒子の透過電子顕微鏡写真拡大図

【図6】 製造例40のカーボン微粒子のX線回折図

【図7】 酸化マンガンコート炭素微粒子で被覆した電極と従来の電極の電気化学測定

【図8】 酸化マンガンコート炭素微粒子の容量と電位操作速度の関係

【図 9】 電池構成

【書類名】 図面

【図 1】

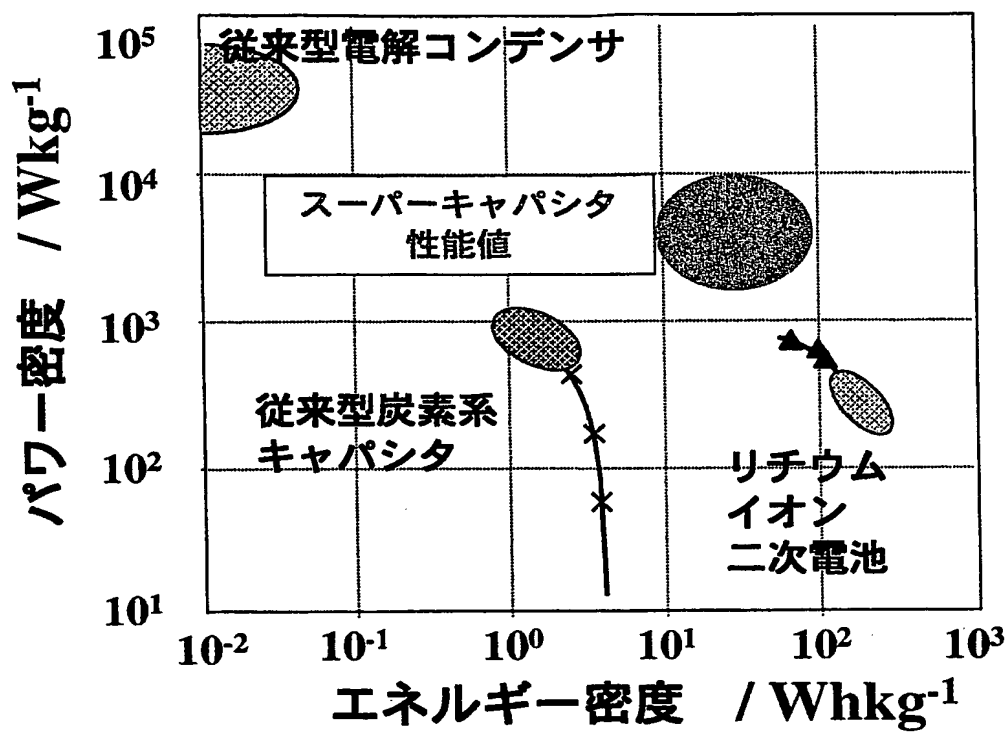
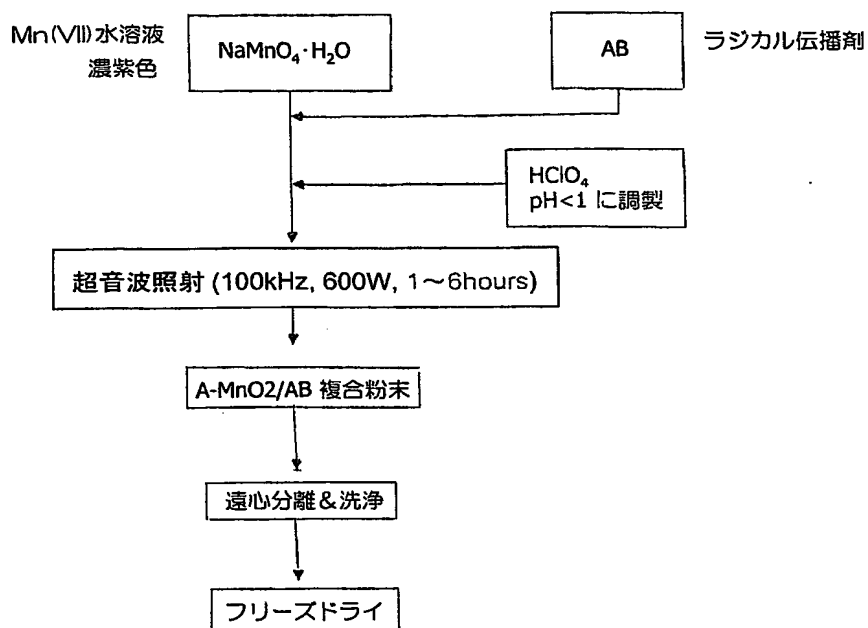


図 1 スーパーキャパシタの性能値



【図 2】

図2 超音波反応法による非晶質マンガ氧化物コート炭素粉末電極作成プロセス



【図 3】

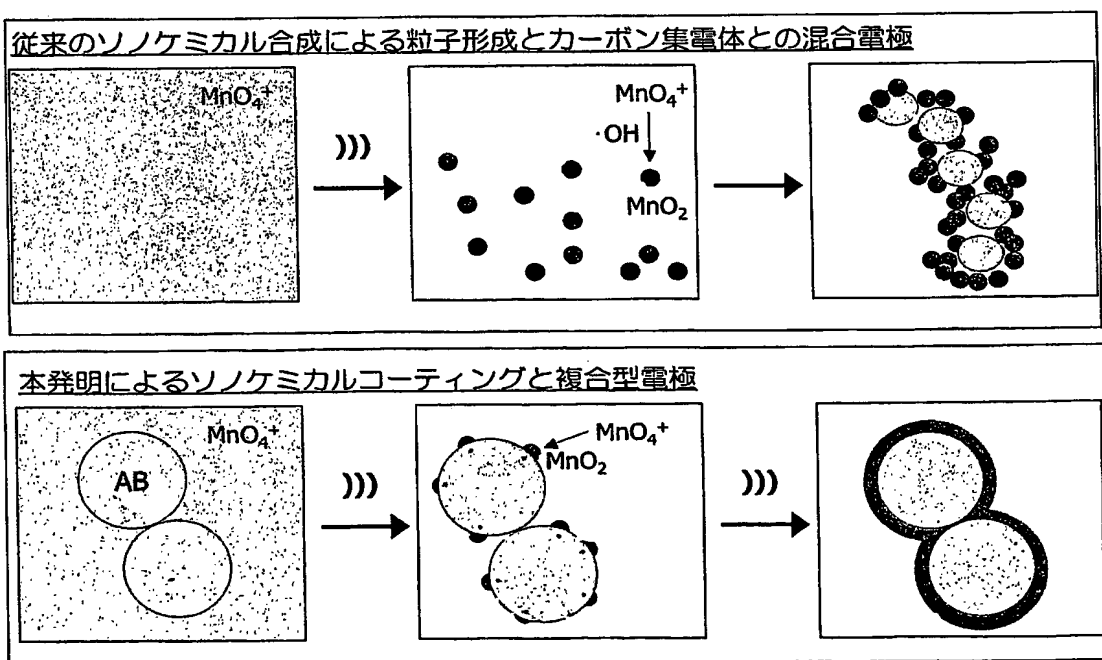


図3 超音波反応法による金属酸化物コーティング複合炭素粉末電極作成法

【図 4】

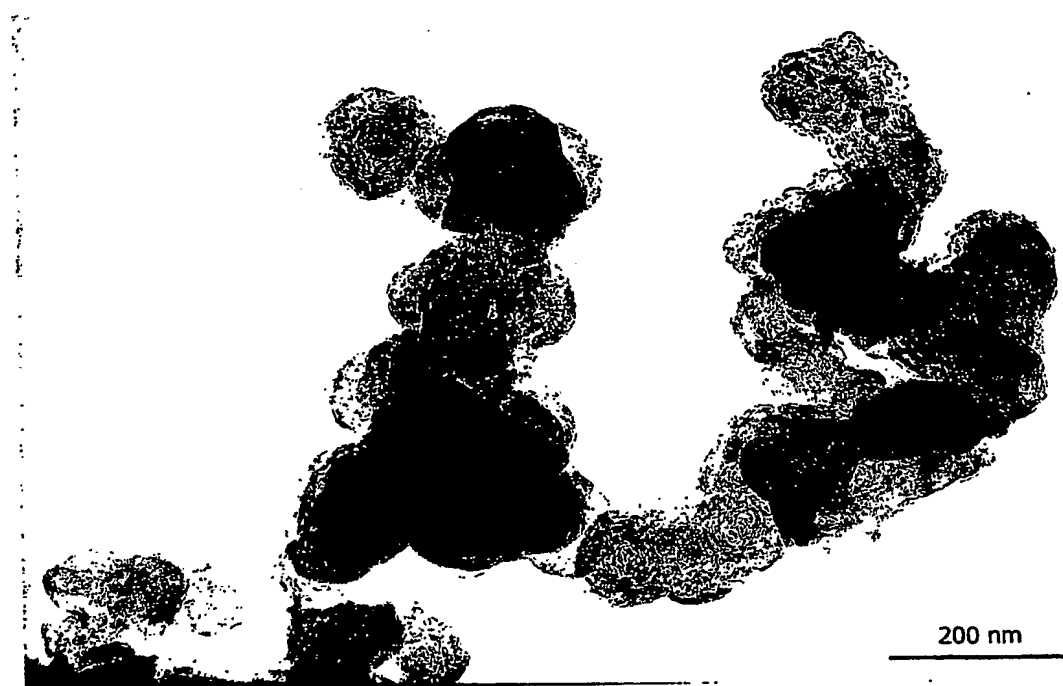


図4 超音波反応法により作成された非晶質マンガン酸化物コート炭素粉末電極の透過電子顕微鏡写真

【図 5】

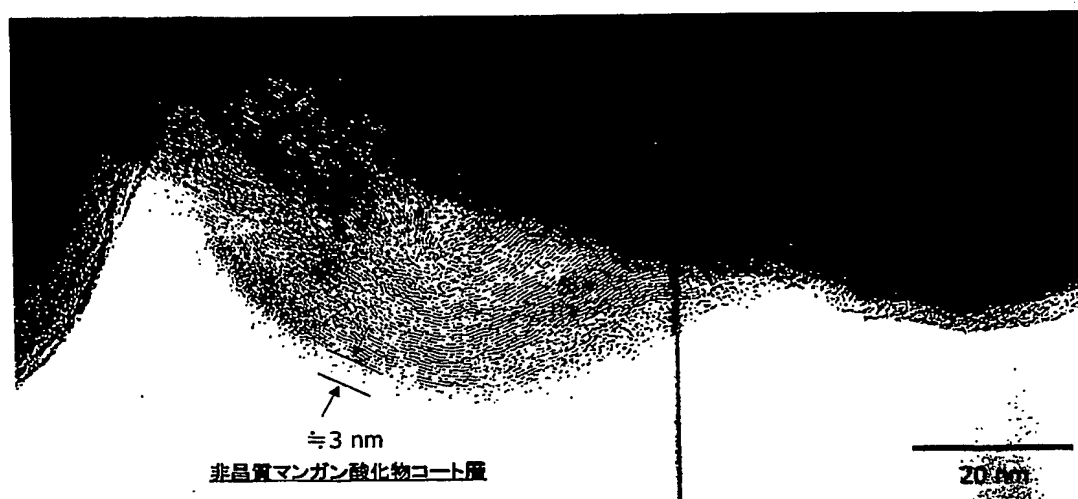
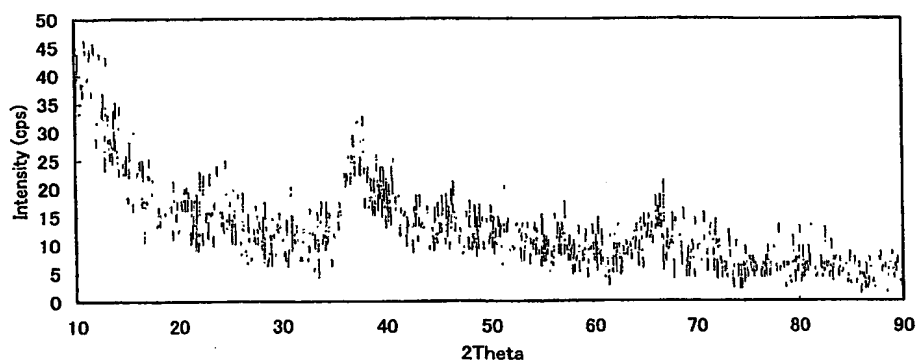


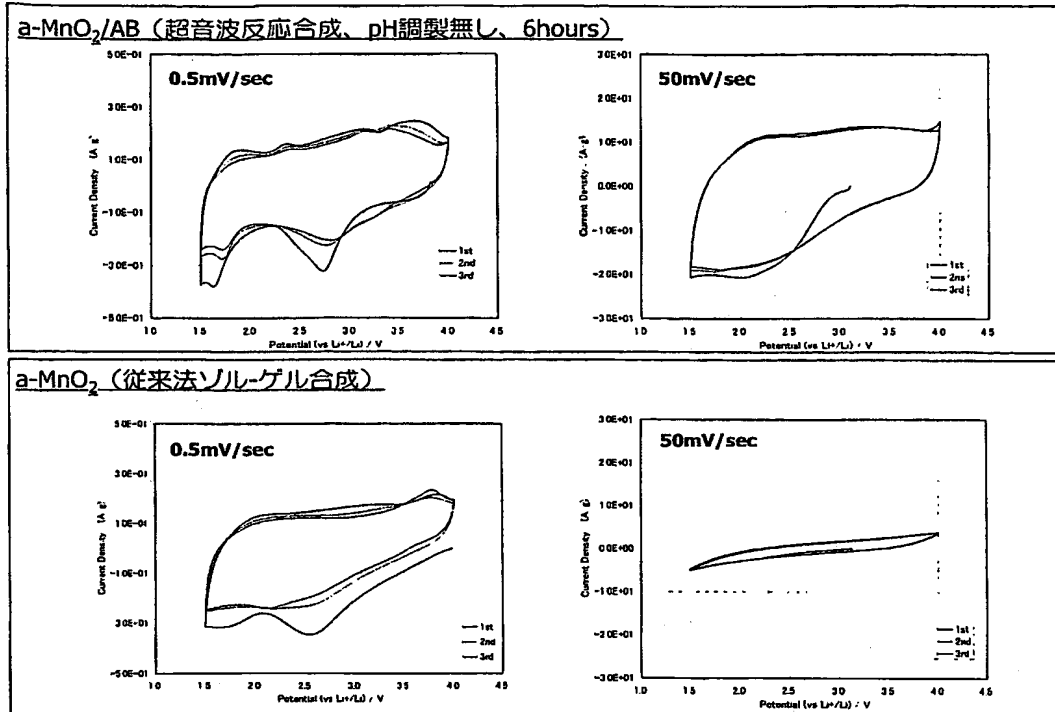
図5 超音波反応法により作成された  
非晶質マンガン酸化物コート炭素粉末電極の透過電子顕微鏡写真拡大図

【図 6】

図6 非晶質マンガ氧化物コート炭素粉末電極のX線回折結果

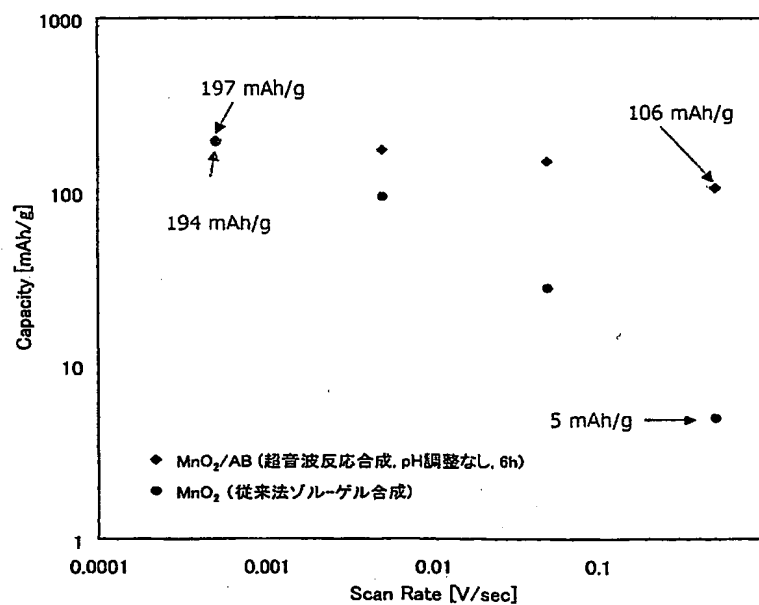
【図 7】

図7 非晶質マンガン酸化物コート炭素粉末電極の電気化学測定



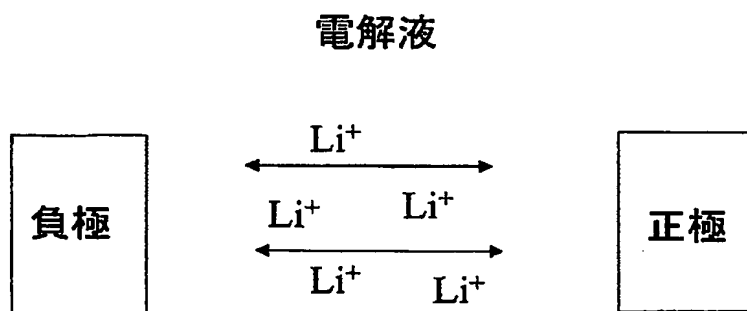
【図 8】

図8 非晶質マンガン酸化物コート炭素粉末電極の容量と電位走査速度の関係



【図 9】

電池構成



【書類名】 要約書

【課題】 ナノメートルレベルで均一にコーティングされた電気化学的活性層を有する炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池を提供する。

【解決手段】 比表面積の大きい炭素微粉末の表面上に、金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物の薄膜層が均一にコーティングされた金属酸化物、金属窒化物又は金属炭化物コート炭素微粉末を電荷の蓄積・放出材として用いたことを特徴とする高性能二次電池。

【選択図】 図 7

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-260677
受付番号	50201332389
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 9月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月 5日

次頁無

特願 2002-260677

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**